

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2001 EPO. All rts. reserv.

7889088

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 263788 A1 19880413 <No. of Patents: 008>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
AT 66701	E	19910915	EP 87810548	A	19870923	
CH 668145	A	19881130	CH 863868	A	19860926	
DE 3772506	C0	19911002	EP 87810548	A	19870923	
EP 263788	A1	19880413	EP 87810548	A	19870923	(BASIC)
EP 263788	B1	19910828	EP 87810548	A	19870923	
JP 63197329	A2	19880816	JP 87242397	A	19870925	
JP 95105354	B4	19951113	JP 87242397	A	19870925	
US 4933203	A	19900612	US 376952	A	19890707	

Priority Data (No,Kind,Date):

EP 87810548 A 19870923
CH 863868 A 19860926
US 100915 B2 19870925

PATENT FAMILY:

AUSTRIA (AT)

Patent (No,Kind,Date): AT 66701 E 19910915

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM AUFTRAGEN VON HYDRIERTEM, AMORPHEM
SILIZIUM AUF EIN SUBSTRAT IN PLASMAUMGEBUNG. (German)

Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE (CH)

Author (Inventor): CURTINS HERMANN

Priority (No,Kind,Date): EP 87810548 A 19870923; CH 863868 A
19860926

Applic (No,Kind,Date): EP 87810548 A 19870923

Addnl Info: 00263788 19910828

IPC: * C23C-016/50; C23C-016/22

CA Abstract No: * 109(04)030542Q

Derwent WPI Acc No: * C 88-100180

Language of Document: French

AUSTRIA (AT)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

AT 66701 R 19910915 AT REF CORRESPONDS TO EP-PATENT
(ENTSPRICHT EP-PATENT)
EP 263788 P 19910828

SWITZERLAND (CH)

Patent (No,Kind,Date): CH 668145 A 19881130

PROCEDE ET INSTALLATION DE DEPOT DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE SUR UN
SUBSTRAT DANS UNE ENCEINTE A PLASMA. (French; German; Italian)

Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE DE L UNIVE

Author (Inventor): CURTINS HERMANN

Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926

Applic (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926

IPC: * H01L-021/20; H01L-031/00

Language of Document: French

SWITZERLAND (CH)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

CH 863868 A 19881130 CH AGA PUBLISHED AS MAIN PATENT
(PUBLIZIERT ALS HAUPTPATENT)
CH 668145 A 19881130
CH 668145 P 19860926 CH AE APPLIED (PATENT APPLICATION)
(ANGEMELDET (PATENTANMELDUNG))
CH 863868 A 19860926
CH 668145 P 19920529 CH PL PATENT CEASED
(LOESCHUNG/RADIATION/RADIAZION)

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3772506 C0 19911002

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM AUFTRAGEN VON HYDRIERTEM, AMORPHEM

SILIZIUM AUF EIN SUBSTRAT IN PLASMAUMGEBUNG. (German)
Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE (CH)
Author (Inventor): CURTINS HERMANN (CH)
Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926
Applic (No,Kind,Date): EP 87810548 A 19870923
IPC: * C23C-016/50; C23C-016/22
CA Abstract No: * 109(04)030542Q
Derwent WPI Acc No: * C 88-100180
Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
DE 3772506 P 19911002 DE REF CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT)

EP 263788 P 19911002
DE 3772506 P 19920924 DE 8364 NO OPPOSITION DURING TERM OF
OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE
DASS EINSPRUCH ERHOBEN WURDE)

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Patent (No,Kind,Date): EP 263788 A1 19880413
PROCESS AND APPARATUS FOR DEPOSITING HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON ON
A SUBSTRATE IN A PLASMA ENVIRONMENT (English; French; German)
Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE (CH)
Author (Inventor): CURTINS HERMANN
Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926
Applic (No,Kind,Date): EP 87810548 A 19870923
Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; ES; FR; GB; GR; IT; LI;
LU; NL; SE
IPC: * C23C-016/50; C23C-016/22
CA Abstract No: ; 109(04)030542Q
Derwent WPI Acc No: ; C 88-100180
Language of Document: French

Patent (No,Kind,Date): EP 263788 B1 19910828
PROCESS AND APPARATUS FOR DEPOSITING HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON ON
A SUBSTRATE IN A PLASMA ENVIRONMENT (English; French; German)
Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE (CH)
Author (Inventor): CURTINS HERMANN (CH)
Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926
Applic (No,Kind,Date): EP 87810548 A 19870923
Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; ES; FR; GB; GR; IT; LI;
LU; NL; SE
IPC: * C23C-016/50; C23C-016/22
CA Abstract No: * 109(04)030542Q
Derwent WPI Acc No: * C 88-100180
Language of Document: French

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
EP 263788 P 19860926 EP AA PRIORITY (PATENT
APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
CH 863868 A 19860926
EP 263788 P 19870923 EP AE EP-APPLICATION
(EUROPAEISCHE ANMELDUNG)
EP 87810548 A 19870923
EP 263788 P 19880413 EP AK DESIGNATED CONTRACTING
STATES IN AN APPLICATION WITH SEARCH REPORT
(IN EINER ANMELDUNG BENANNTE VERTRAGSSTAATEN)
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
EP 263788 P 19880413 EP A1 PUBLICATION OF APPLICATION
WITH SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER
ANMELDUNG MIT RECHERCHENBERICHT)
EP 263788 P 19881130 EP 17P REQUEST FOR EXAMINATION
FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT)
880930

EP 263788	P	19910123 EP 17Q	FIRST EXAMINATION REPORT (ERSTER PRUEFUNGSBESCHEID) 901206
EP 263788	P	19910828 EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION (IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNTE VERTRAGSSTAATEN) AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
EP 263788	P	19910828 EP B1	PATENT SPECIFICATION (PATENTSCHRIFT)
EP 263788	P	19910828 EP REF	IN AUSTRIA REGISTERED AS: (IN AT EINGETRAGEN ALS:) AT 66701 R 19910915
EP 263788	P	19911002 EP REF	CORRESPONDS TO: (ENTSPRICHT) DE 3772506 P 19911002
EP 263788	P	19920217 EP NLV1	NL: LAPSED OR ANNULED DUE TO FAILURE TO FULFILL THE REQUIREMENTS OF ART. 29P AND 29M OF THE PATENTS ACT; NO LEGAL EFFECT FROM THE DATE OF (NL: WIRKUNG IN NL NICHT EINGETRETEN (ART. 29P UND 29M NL PATG.))
EP 263788	P	19920304 EP GBV	GB: EP PATENT (UK) TREATED AS ALWAYS HAVING BEEN VOID IN ACCORDANCE WITH GB SECTION 77(7)/1977 (GB: EP PATENT (UK) TREATED AS ALWAYS HAVING BEEN VOID IN ACCORDANCE WITH GB SECT. 77(7)/1977)
EP 263788	P	19920325 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) SE 910828
EP 263788	P	19920408 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920408 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920408 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920819 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920819 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920819 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920819 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19920819 EP 26N	NO OPPOSITION FILED (KEIN EINSPRUCH EINGELEGT)
EP 263788	P	19980331 EP BERE	BE: LAPSED (BE: DECHU) 970930 ;INSTITUT DE MICROTECHNIQUE
EP 263788	P	19991020 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19991020 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19991020 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828
EP 263788	P	19991020 EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 910828

EP 263788	P	19991020	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	19991229	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) AT 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) GB 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) GR 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) IT 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) LU 19910930
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) NL 19910828
EP 263788	P	20000126	EP 25	LAPSED AS TO RULE 92 1 P (ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P) SE 19910828

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 63197329 A2 19880816
 METHOD AND APPARATUS FOR APPLYING AMORPHOUS SILICON HYDRIDE TO
 SUBSTRATE IN PLASMA CHAMBER (English)
 Patent Assignee: YUNIBERUSHITE DE NUUSHIYATERU
 Author (Inventor): HAAMAN KARUTEINSU
 Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926
 Applic (No,Kind,Date): JP 87242397 A 19870925
 IPC: * H01L-021/205; C23C-016/30; C23C-016/50; H01L-031/04
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 95105354 B4 19951113
 Priority (No,Kind,Date): CH 863868 A 19860926
 Applic (No,Kind,Date): JP 87242397 A 19870925
 IPC: * H01L-021/205
 Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4933203 A 19900612
 PROCESS FOR DEPOSITING AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON IN A PLASMA
 CHAMBER (English)
 Patent Assignee: INST MICROTECHNIQUE (CH)
 Author (Inventor): CURTINS HERMANN (CH)
 Priority (No,Kind,Date): US 100915 B2 19870925; CH 863868 A
 19860926
 Applic (No,Kind,Date): US 376952 A 19890707

National Class: * 427038000; 477314000
IPC: * B05D-003/06
CA Abstract No: * 109(04)030542Q
Derwent WPI Acc No: * C 88-100180
Language of Document: English

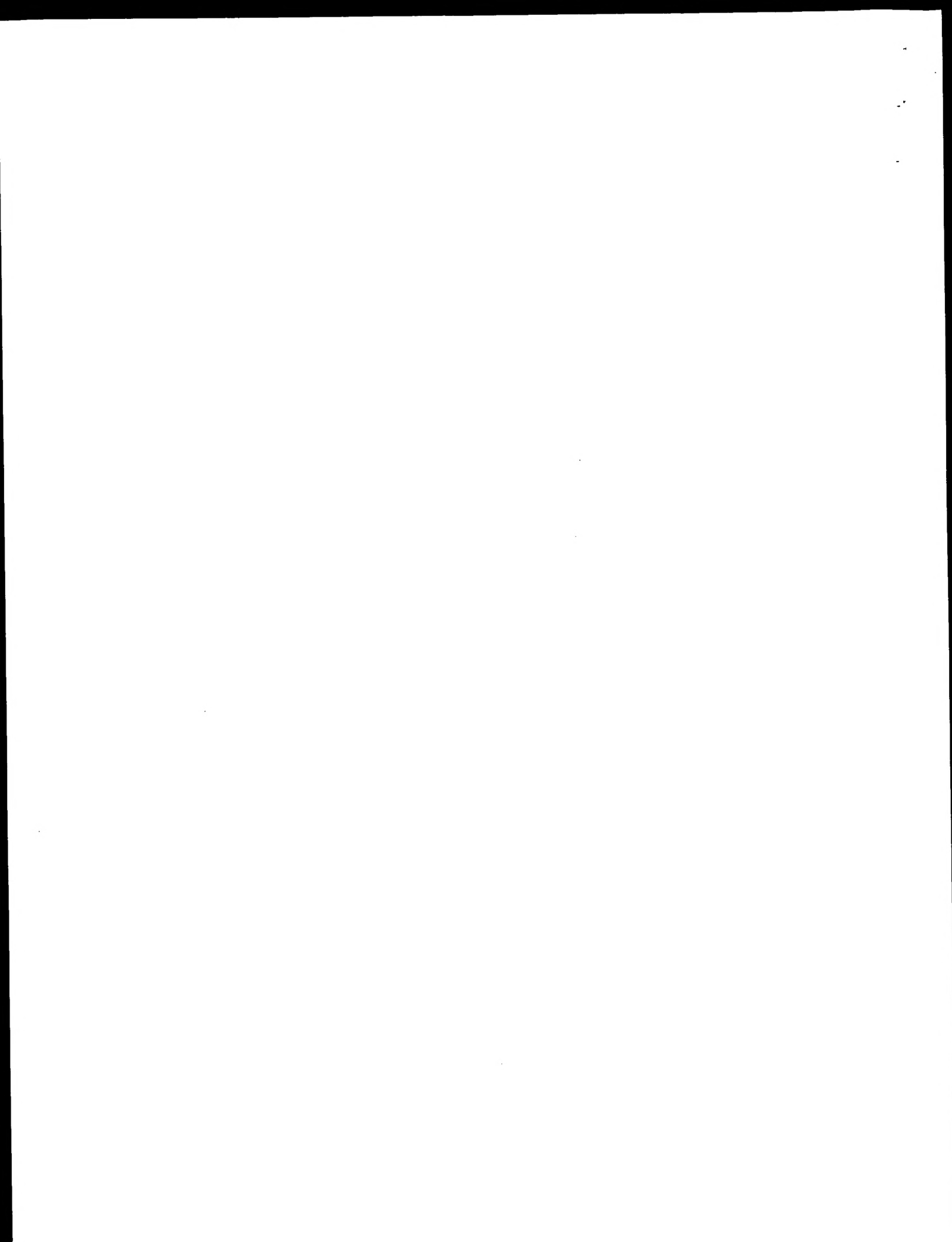
UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4933203	P	19860926	US AA	PRIORITY (PATENT)
		CH 863868	A	19860926
US 4933203	P	19870925	US AA	PRIORITY
		US 100915	B2	19870925
US 4933203	P	19890707	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
		(APPL. DATA (PATENT))		
		US 376952	A	19890707
US 4933203	P	19890905	US AS02	ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S
		INTEREST		
		INSTITUT DE MICROTECHNIQUE, UNIVERSITE DE		
		NEUCHATEL, RUE A-L BREQUET 2, CH-2000 ;		
		CURTINS, HERMANN : 19890824		
US 4933203	P	19900612	US A	PATENT

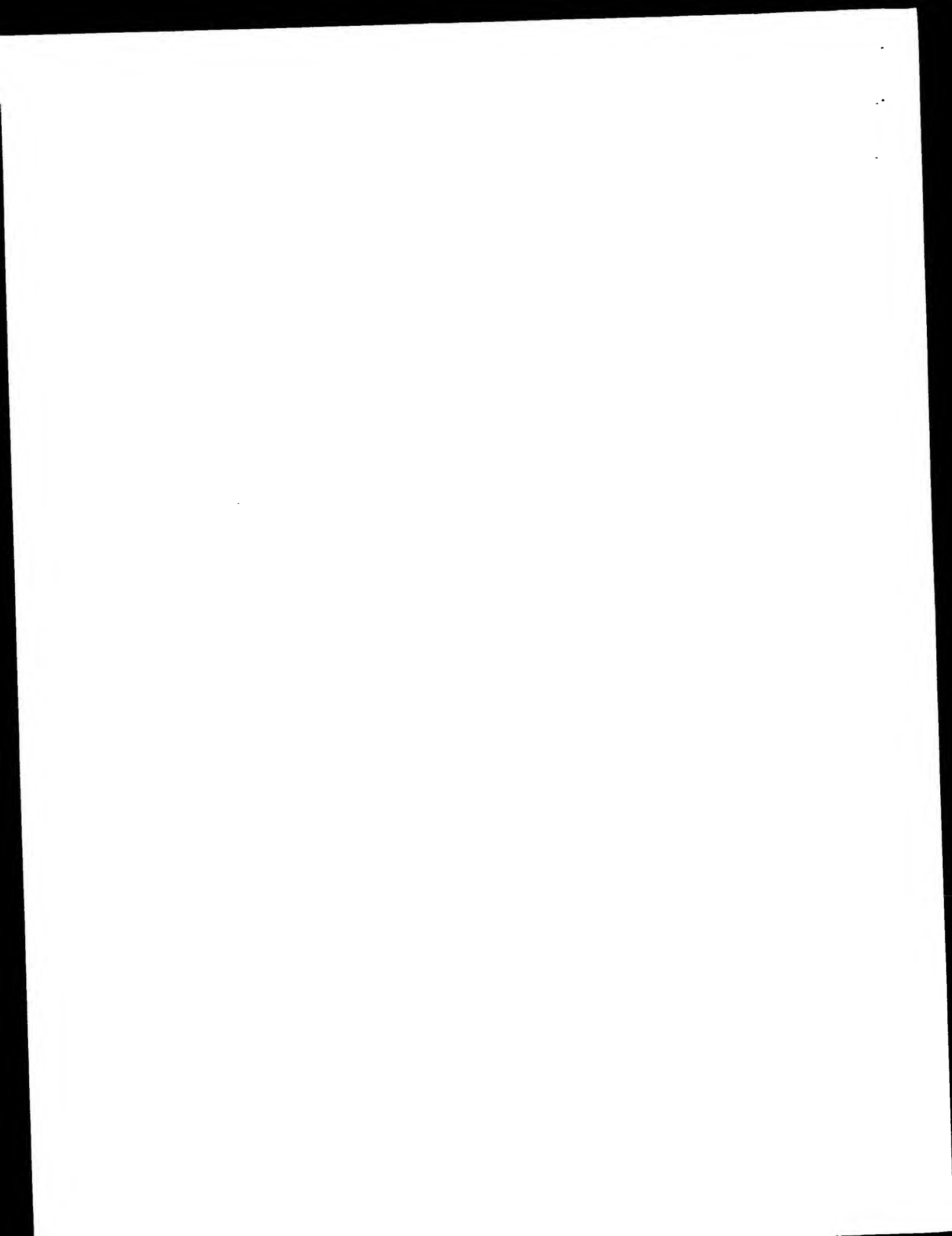
*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.
72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

Set	Items	Description
---	-----	-----
?s pn=jp 95105354		
S1	0	PN=JP 95105354



*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

Set	Items	Description
---	-----	-----
?s	pn=95105354	
S1	0	PN=95105354



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-105354

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月13日

(51) Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

発明の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-242397	(71) 出願人	999999999 ユニベルシッティ デ ヌーシャテル イ ンスティテュート デ ミクロテクニク スイス国 ツェーハー - 2000 ヌーシャテ ル ルー エー. - エル. プレググツ 2
(22) 出願日	昭和62年(1987) 9月25日	(72) 発明者	ハーマン カルティンス スイス国 3236 ガンベレン ジエッセン 165
(65) 公開番号	特開昭63-197329	(74) 代理人	弁理士 菅原 一郎
(43) 公開日	昭和63年(1988) 8月16日		
(31) 優先権主張番号	3 8 6 8 / 8 6 - 7		
(32) 優先日	1986年 9月26日		
(33) 優先権主張国	スイス (CH)		

審査官 山本 一正

(54) 【発明の名称】 プラズマ・チャンパー内で、無定形水素化シリコンを基板へ付着させる方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高周波発生器(5)に接続された少なくとも1対の電極(3、4)が配置されたプラズマ・チャンパー(2)内において基板(7)を上記電極の1つに接続するとともに他の電極とは距離“d”を隔てて配置し、シリコン化合物を1種以上含むガスを上記のチャンパー内に導入し、高周波電力を上記両電極間に印加してプラズマを発生させるに際して、
周波数“f”を25~150MHzの範囲に設定するとともに、この周波数と上記距離との比“f/d”を30~100MHz/cmの範囲に設定する

ことを特徴とするプラズマ・チャンパー内で無定形水素化シリコンを基板に付着させる方法。

【請求項2】 前記の距離が1~3cmの範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

2

【請求項3】 前記のf/d比が30~80MHz/cmの範囲内にある

ことを特徴とする請求の範囲第[1]、[2]項のいずれかひとつに記載の方法。

【請求項4】 前記の周波数fが30~100MHzの範囲内にあり、前記の距離が1~2.5cmの範囲内にある

ことを特徴とする請求の範囲第[3]項に記載の方法。

【請求項5】 前記のプラズマに放散されて前記の二つの電極の端子にて測定される電力Pと前記の両電極間に存在するプラズマの容積V₀との比が0.02~0.2W/cm³の範囲内にある

ことを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

【請求項6】 チャンパー内の圧力が付着工程の間0.1~0.5mbarの範囲内に維持される

ことを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

【請求項7】基板が付着工程の間230〜350℃の温度に保持される

ことを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

【請求項8】前記のチャンパー内に導入する前記のガスが、シラン、ジシランおよび/またはより高級のシラン類、4弗化シリコン、水素の群から選ばれた1種以上のガスからなる

ことを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

【請求項9】前記のガスが、水酸化ゲルマニウム、4弗化ゲルマニウム、メタン、4弗化炭素、窒素、アンモニア、ホスフィンおよびジボランの群から選ばれた1種以上である

ことを特徴とする請求の範囲第[8]項に記載の方法。

【請求項10】シランガスが0.3〜2sccm (cm³ NTP/min) /L (前記のチャンパーの有効内容積:Vr) の範囲、好ましくは約1.2sccm/Lの流速で、前記のチャンパーに導入される

ことを特徴とする請求の範囲第[8]項に記載の方法。

【請求項11】前記のチャンパーに導入されるガスが、0.03〜0.3の範囲内の混合比のシラン-アンモニア混合物からなり、かつ、両電極間の距離dが1〜3cmの範囲内にある

ことを特徴とする請求の範囲第[8]項に記載の方法。

【請求項12】前記のプラズマがこれを囲むグリッドなしに両電極間に限局される

ことを特徴とする請求の範囲第[1]項に記載の方法。

【請求項13】前記の距離に対して最適の周波数の値を選択することによりプラズマが限局される

ことを特徴とする請求の範囲第[12]項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、高周波発生器に接続された少なくとも1対の電極が配置されたプラズマ・チャンパー内において基板が上記電極の1つに接続されると共に、他の電極とは距離“d”を距てて配置され、シリコン化合物を1つ以上含むガスが上記チャンパーに導入され、そして高周波電力が上記両電極間に印加されて該領域にプラズマを発生して、上記基板表面に、無定形の水素化シリコンまたは無定形水素化シリコンの合金化からなる半導体フィルムを付着させる方法に関する。

(従来技術及びその問題点)

無定形水素化シリコン(a-Si:H)をプラズマ内で付着させることについては、米国特許第4,226,898号に記載されており、一般には、例えば、シラン型(SiH₄, Si₂H₆等)の化合物から出発して、光検波器エレメントまたは光電池を作るのに用いられている。水素化シリコン合金の無定形層はまた、例えば、化学式a-SixGe_{1-x}H、a-SixCl_{1-x}H、a-SixN_{1-x}Hにて表示される物質の付着によって形成される。工業界において、本来の目的の一つは、十分に適合する品質を有する製品を得ることで

あって、特に、半導体のエネルギー・ギャップにおいて局所化状態を産生する、単位体積中における欠陥数を制限内に納めることで、これにより、できるだけ付着速度を高めて生産費を適度に抑えることである。プラズマは、大抵の場合、基板を支持する電極と、他の電極との間で高周波(RF)放電を行って発生されるので、このプラズマは高周波発生器と容量結合されている。

上述の付着法に影響を及ぼす要因はいくつか有り、特に電極間ギャップ、基板の温度、用いられるガス混合物、チャンパー内へ導入されるガスの圧力および流量、さらにRF放電の電力および周波数である。

なお、プラズマをできるだけ両電極間で限定される領域に限局することが重要であるが、これは、特に次の諸要因、即ち、圧力、電極間距離、RF電力を適切に選ぶことによってなされ得る。

高い付着速度を得るためには、主として、プラズマの濃度を高めること、および/または基板の単位表面積当りのRF電極密度を増大することである。しかしながら、これ等要因の値を増大することは、従来法では、特にガス層の重合化と云う現象のために、付着膜における欠陥の密度が高くなる、即ち、単位容積当たりの欠陥の数が増加することにより制限を受けるもので、かくして、工業的段階で現在達成されている付着速度は、一般には、欠陥密度N_a-光熱デフレクション(偏向)型分光法(PDS)により測定が1μm位厚さの付着膜に対して1-5×10¹⁶/cm³の場合0.4nm/s(4Å/s)以下である。かくして、このような膜の付着は、45分にわたって持続する。上記PDSはW.B.JacksonおよびN.M.AmerによってPhys. Rev. 誌(B, 25, p. 5559-5562)に記述されている。

30 付着速度の増大を企てた例がT. Hamasaki等によりAppl. Phys. Letter誌(44(6):60-2, 1998)に挙げられている。両電極(片方を接地)の領域を囲周するグリッドによりプラズマの限局されたことにより、純粋なシランガス(SiH₄)および9MHzの標準周波数を使用しながら4-5nm/s(40-45Å/s)程度の付着速度が得られるようになった。それにもかかわらず、暗黒中および照明下でそれぞれにおける導電性を除いて、著者等は、得られる付着膜の品質に関していかなる具体的な指示も与えていないが、低くて高いN_a値の得られることが期待できる。

40 米国特許第4,406,765号には、直流電場と0.1-100MHzの高周波電場との重ね合わせによってプラズマを発生して、なかんずく非常に高い付着速度を得る方法について記載されている。得られる付着速度を得る方法について記載されている。得られる付着膜の品質には詳細には支持されていないが、太陽電池に一般に要求されているよりは劣っていると予想されるべきである。また、この明細書には、提案されている広い範囲内において、どれくらい周波数値が好ましいかについての支持はされていない。それ故この方法においては、周波数の改変により、

50 評価されるべき効果が得られないとみて良い。

(発明の目的)

本発明の目的は、欠陥数の増加無しに、或は通常の方法によって得られる付着膜に比して欠陥数の少ない場合においてすら、付着速度を増大するように、上述したような公知の方法を完全なものとするのできる簡単かつ効果的な手段を提供することである。

(発明の基本的構成)

本発明の基本的発想は、今日まで用いられていたより高い周波数の交流電圧を電極に印加することによって付着速度の増大を得ることにある。無定形水素化シリコンの付着に関して行われた研究のほとんどは、13.5MHzの周波数を用いて有効であったが、その理由は、その周波数が産業界で使用されているそれであって、無線通信に大きな支障をもたらさないで済み、かつこの周波数を利用した設備が非常に広まっているからである。さらに、プラズマ・チャンバー内での周波数の増大は、電極とその支持体との間にスプリアス放電を発生する傾向があり、従って、それより高い周波数は一般に避けられてきた。なお、大抵の研究者は、即ち、イオン緩和 (relaxation) 周波数 (1-8MHzの範囲) を利用することは推奨できないと考えてきた。

他方、本発明の基礎研究において、反応器の特殊な幾何学的形状と並んで、両電極間に比較的高い周波を印加することによって、非常に有効な結果の得られることが実証されている。

第一点については、本発明は、周波数 f が20-150MHzの範囲内にあり、かつ周波数 f と距離 d との比、即ち、 f/d が30-100MHz/cmの範囲内にあることを特徴とする冒頭に記述されたような方法に関する。この距離 d は1-3cmの範囲内にあるのが好ましい。

本発明による方法の好ましい実施の態様においては f/d 比が30-80MHzの範囲内にあり、そして距離 d は1-2.5cmの範囲内にある。

投射される、即ち、プラズマ中に放散され、そして各電極の端子にて測定される電力 P に関して、この電力 P と、両電極間に存在するプラズマの両量 V_p との比は0.02-0.2W/cm³の範囲、好ましくは0.04-0.15W/cm³の範囲内にある。さらに、チャンバー内の圧力は、付着期の間に0.1-0.5mbarの範囲内に維持されると共に、基板は、好ましくは230-350°Cの範囲内に保持される。

反応器へ導入されるガスは、次記の物質：シラン (SiH₄)、ジシラン (Si₂H₆) および/または一層高級のシラン類、4 弗化シリコン (SiF₄)、水素の内の一つまたは数個を含むものが適する。このガスには、シリコン化合物に加えて、シリコンと他の物質との合金を含有する無定形膜を付着するための、および/または付着される膜を改質またはドーピングするための一つまたは数個の物質が含まれて良い。

これ等物質の第一群には水素化ゲルマニウム (GeH₄) および4 弗化ゲルマニウム (GeF₄) が含まれる。第二群に

はメタン (CH₄) および4 弗化炭素 (CF₄) が含まれる。第三群には窒素およびアンモニアが、第四群にはホスフィン (PH₃) およびジボラン (B₂H₆) がそれぞれ含まれる。シランガスの導入 (input) 速度は、チャンバーの有効内容積に対して0.3-2.0sccm/L、好ましくは約1.2sccm/L (1sccm=1Cm³NTP、即ち、常温および常圧下、分当りについて) である。

シリコン-窒素合金の膜を付着させるためには、本方法では、シランおよびアンモニアを0.03-0.3の範囲内の比に有する混合物を含むように用いられるガスを意図すること、並びに電極間距離 d を1-3cmの範囲内にあるようにすることが有利である。

本方法を実施するためには、高周波発生器、整合グリッドを介して発生器に接続された二つの電極を囲周するチャンバーを備えたプラズマ反応器、該反応器へガスを導入する手段および上記チャンバーからガスを排出するための手段とを具備し、両電極の一つが基板の支持体を備え、他の電極が基板に対向して距離 d にて配置された装置が用いられ得る。

(実施例)

以下において、本発明およびその利点について実施例により添付図面を参照して詳しく説明する。

第一図に概略図示した装置は、一般的に周知の構成を有し、プラズマ反応器1、その真空チャンバー2内には、接地された (但し、接地以外の電位に維持されても良い) 第一電極3、および整合グリッド6を経て高周波発生器5に接続された第二電極4とを備える。両電極は互いに対向して配置され、それぞれの表面はほぼ平面になっている。平板状の基板7が第一電極3の表面に固定されており、基板7の自由面が第二電極4と距離 d になるように位置づけられている。両電極 (基板を含めて) は、発生器5から給電されて静電容量素子として電気回路を形成し、かくして、チャンバー2にガスが存在する場合、両電極間に起る高周波放電によって、プラズマ8が発生される。なお、発生器5は1-200MHz範囲の高周波を発生するもので、この種の装置では、基板とその付属手段が第一電極の代わりに第二電極に取り付けられても良いがこの方法は、一般には電気絶縁上の理由から不利である。

この装置には、それ自体周知のように、特に数種のガスを純粋なガスとして、または混合物として反応器のチャンバー内に一つまたは数個のガス取り入れ口を通して導入するための膨張弁を備えた一つまたは数個のガス貯蔵器を備えたガス供給手段10と、このチャンバーからガスを排出するための手段とを具備する。第一図にはターボ分子ポンプ (turbomolecular pump) 11が図示されているが、その吸引側は弁12を経てチャンバー2に接続されており、また、このポンプには第一1次 (primary) ポンプ13が接続されている。第二1次ポンプ14が弁15を経てチャンバー2に接続され、このポンプの排出口はガス

7
排出循環路につながっている。圧力計17はチャンバー2の圧力を指示する。両電極、基板、およびチャンバーを加熱したり、冷却したりするための、それ自体公知の種々の手段（これ等は第一図には図示されていない）が具備されている。

第二図は、反応器1のチャンバー2内における両電極3、4および基板7の詳細な配置を図示したものである。チャンバー2は閉じられたほぼ立方体の容器で、各電極3、4を設置するための開口20、21、および他の部品、例えば、ガスの導入および排出用接続部品のための開口（図示せず）も形成されている。この実施例においては、チャンバー2の有効内容積 V_e 、即ち、ガスによって占められる容積は15Lである。各加熱エレメント22、23はチャンバー2の外表面に取り付けられている。第一電極、即ち、接地された電極は、チャンバー2に取りつけられた円筒形の電極キャリア24の端部に定置されている。この電極キャリアには交換可能な基板指示体25、温度センサー26、電気加熱エレメント27および冷却水循環路28を備えており、この冷却水循環路はこの付着工程の終了時に電極および基板を冷却するのに利用するのに適する。第二電極4、いわゆる活性電極に関して、これは導電性高周波発生器に接続され、かつ絶縁性支持体32を経て円筒形の電極キャリア31の端部に取りつけられている。上記支持体32は電極4の背後において、水循環路に連絡する冷却区画室33を限定する。

接地された金属スクリーン35は左右両側で電極4を囲むが、但し、電極4とは鞘部、即ち、誘電体で充填された空間によって隔てられ、かくして、電極4の両側での放電の発生が防止されている。鞘部は耐火性のセラミック材料、例えば、ガラスからなる。スクリーン35は、留めネジ37によって電極キャリアに縦方向に調節可能に留められている。

理解されるように、電極3、4の内のいずれかが接地されるか、両方とも接地されないかである。重要なことは、片方の電極を囲むように配置された導電性スクリーンが他の電極と同じ電位にすべきことである。

本発明による方法を実施するためのこの装置の利用運転に関して以下に述べることにする。無定型水素化シリコンを基板上に付着させて膜を形成するには、次の少なくとも三つの段階からなる：

- (A) 基板の準備（清浄）をする
- (B) システム（反応器および基板）を適切な条件下におく
- (C) 膜を付着形成する。

基板としては、ガラス、金属、合成物質、或は他の物質を利用し得る。以下に述べる実施例では、Dow Corning製モデルNo. 7059のガラス或は金属膜をコーティングしたガラスを用いている。これ等基板の厚さは0.8mmである。段階Aでは、好適な寸法（この実施例では110×55mm）に切断されて数個の水浴とアルコール浴にて洗浄さ

れ、次いで、交換可能な基板支持体25上に載置され、後者は第一電極3に取りつけられる。

段階Bでは、反応器チャンバーの真空化がポンプ14、次いでポンプ11、13によって、 $1-5 \times 10^{-6}$ mbarが得られまで行われ、かくして、弁12が閉じられ、続いて、水素プラズマ状態が次のようにして創成される、即ち、チャンバーは加熱エレメント22、23により約1時間にわたり加熱されて、かくして、約80°Cの表面温度が得られる。この温度は全付着工程の間保持される。同時に、電極3および基板支持体25とが230-350°C範囲内の温度に加熱される。

続いて、水素が20-100 sccm (cm^3 NTP、分当り) 範囲内の流量でチャンバー内に導入され、その循環が1次ポンプにより行われ、その流速は、チャンバー内で圧力が0.1-0.5 mba範囲内に保持されるように調節される。基板およびチャンバーの適正な洗浄が確実に行われるように、プラズマは高周波発生器に10-60分にわたって給電することにより発生される。圧力、電力等の条件は、全チャンバー内にプラズマが存在し、特に、両電極間において明白に高密度であるように選定される。このような状態が得られた後に、ガス流は中止されて、チャンバー内はポンプ11、13により約 10^{-6} mbarまで排気される。次いで、弁12が閉じられ、かくして、システムは付着が実際に行われる段階Cに入ることになる。

段階Cにおいては、ガス供給手段10は、純粋な酸素または少なくとも一個のシリコン化合物を含むガス混合物、例えば、シラン (SiH_4) と水素 H_2 の混合物をチャンバー2内へ供給すべく接続されている。弁15が開かれ、一時ポンプ14は、チャンバー内で与えられた絶対圧力 p が保持されるように運転される。圧力が安定されるや、発生器5に給電されて、両電極間に、精細に云えば基板と第二電極との間でプラズマが発生する。ここで、関係する要因、例えば、圧力 p 、距離 d および電力密度の適切な選定により、プラズマは両電極間領域に局限されることが重要である。周波数 f の役割について以下にさらに詳しく論ずることにする。

他方、この段階に影響するすべての要因は、基板表面に付着されたシリコン膜の品質ができるだけ良くなるように選定されなくてはならない。この理由から、本発明の基礎として役立った実施例において、無定型水素化シリコン膜の形成についてこれ等要因の有利な値が次の通りであることが実証された。

電極間距離	$d = 10-30 \text{ mm}$
基板の温度	$T = 230-350^\circ \text{C}$
絶対圧力	$p = 0.1-0.5 \text{ mbar}$
SiH_4 および H_2 の混合物	$10-100\% \text{ SiH}_4$
ガス導入流量 (V_e)	$0.3-5.0 \text{ sccm/L}$
電力密度	$P/V_e = 0.02-0.2 \text{ W/cm}^3$

本発明の重要な点は、電極間距離と電極に印加される周波数 f との組合せが付着速度 r 、即ち、付着された膜の

厚さの生長速度に関して非常に重要な役割を果たすと云う事実である。第三図は、与えられた距離 d に関して、付着速度 r が最大である最適周波数が高周波の範囲内にあることを定める定性的に実証している。さらに、付着膜の欠陥密度 N_d が、等しい付着期間において、精密にはこの最適周波数について最小であることが認められる。厚さが等しい場合、 N_d 曲線は、一層平坦である。他方、距離 d が増大する時、対応する周波数 f_{opt} も増加し、かくして、次式が得られる：

$$f_{opt}/d = 45 \text{ MHz/cm}$$

但し、少なくとも $f = 200 \text{ MHz}$ までの範囲内とする。 d の値が増加すると、付着速度の最大値は減少し、欠陥密度の最小値は増加することが認められる。従って、最良の結果は、周波数 f が最適にある場合、距離が短い場合に得られる。しかしながら、 d 値が他の現象によって下方限定されることが周知である。実際、 $d = 10 \text{ mm}$ の値が現に最低と考えられている。

第四図では、周波数範囲 $f = 27.1 - 150 \text{ MHz}$ において得られる付着速度 r および欠陥密度 N_d の実験値の分布を示している。この場合の各要因の値は次の通りである：

電極間距離	$d = 15 \text{ mm}$
基板の温度	$T = 280^\circ \text{C}$
絶対圧力	$p = 0.28 \text{ mbar}$
ガス	$100\% \text{ SiH}_4$
ガス流量/ V_r	1.3 sccm/L
電力密度	$P/v_p = 0.1 \text{ W/cm}^2$
付着実施期間	約20分

r および N_d の両曲線は相関関係がある。比較のため、またこの図において、直流電圧と 13.56 MHz の周波数 f とによって発生されたプラズマの下で得られた付着速度の典型的値が、文献から引用された対応する値のばらつきと共に示されている。

この実施例の場合、既に 27.1 MHz の産業周波数にて、また少なくとも 150 MHz までにて遥かに優れた r 値が得られる。 25 MHz より低い場合は、付着速度 r は急速に低下する。上述の条件下では、最適周波数は 70 MHz 近くで、 2.0 nm/s より優れた付着速度 r が得られる。同時にPDSによって測定される N_d 値は、厚さが $2 \mu\text{m}$ の場合、 $1 - 2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ の範囲内にあり、そして約 $20 \mu\text{m}$ の厚さの $2 - 3 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と比較して劣る。この方法により決定されるシリコン膜の品質が、 N_d 値が約 $1 \mu\text{m}$ の厚さで $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ と比較して劣る場合は、良好であると考えられることを思い出されるべきである。

同様な結果が、窒素、燐、硼素等の元素との無定形シリコン合金からなる半導体膜を基板に付着するのに上述の方法を適用することによって得られる。出願者は、同じ周波数範囲を利用しながら Si-N 合金の付着を行い、シランとアンモニアおよび/または窒素との混合ガスを用いて第四図に示された定性的に同様な実験結果を得た。良好な品質の無定形 Si-N 膜が得られる各要因の値は次

の通りである：

電極間距離	$d = 10 - 30 \text{ mm}$
基板の温度	$T = 200 - 400^\circ \text{C}$
絶対圧力	$p = 0.28 \text{ mbar}$
シラン導入量/ V_r	$0.05 - 2.0 \text{ sccm/L}$
混合比 SiH/NH_3	$0.03 - 0.3$
電力密度	$P/v_p = 0.05 - 0.5 \text{ W/cm}^2$

特に、高い透明度と $5 - 10 \text{ MV/cm}$ もの高い誘電破壊場 (dielectric breakdown fields) を有する Si-N 膜は、次に条件下で、付着が $0.5 - 1.0 \text{ nm/sec}$ にて行われた：

電極間距離	$d = 15 \text{ mm}$
基板の温度	$T = 300^\circ \text{C}$
絶対圧力	$p = 0.5 \text{ mbar}$
シラン導入量/ V_r	0.4 sccm/L
混合比 SiH/NH_3	0.1
電力密度	$P/v_p = 0.1 \text{ W/cm}^2$

最適周波数の存在は、電極間距離が同じなら、それがプラズマの導電性 σ_p の最適値に相当すると云うことにおいて説明されるかもしれない。この現象は、種々の周波数 f (他の条件、特に、印加される電力がすべて一定に保持される) の場合についての第五図により説明される。第五図では、プラズマが発光している (容積 V_p) 領域を点影で表してある。各ダイアグラム (a)、

(b)、(c) において、周波数 f および導電率 σ_p は、それぞれ f_{opt} および $\sigma_{p,opt}$ の最適値と比較して、低い、等しいおよび高い。それ故、好適な周波数を選ぶことによって、ダイアグラム (b) の場合になり、良好な性能をもたらすプラズマの自動閉局効果が得られる。この方法はまた、プラズマ領域の周りのグリッドの利用を避けるように改変されて良い。

最適周波数が上述の条件のみならず、利用されるガスまたはガス混合物の組成の依存によって変わることはもちろんである。

第五図に示される現象を眼で観察することによって、プラズマ反応器において広く適用されている有効条件の得られる最適周波数を凡そ決定できる。さらにまた、例えば、与えられた期間中に、特に、薄い付着層を作る (これは特別な生産制約によって課せられる) ために、或は層をドーピングする有効性を所要の値に適応させるために、付着速度を最適値より低い値へ調節すべく最適値から離れた周波数を慎重に選ぶこともできる。なお、システムの条件を整えるための段階およびシリコン膜をドーピングする段階のそれぞれにおいて、異なる周波数を利用することも可能であることを付言する。

【図面の簡単な説明】

第一図は、プラズマ反応器において、無定形水素化シリコンを基板表面に付着させるための装置を概略図解したダイアグラムである。第二図は、反応器の概略縦断面図である。第三図は、第一図と第二図とに図解した装置において、周波数 f と電極間ギャップ d とを変化した場合

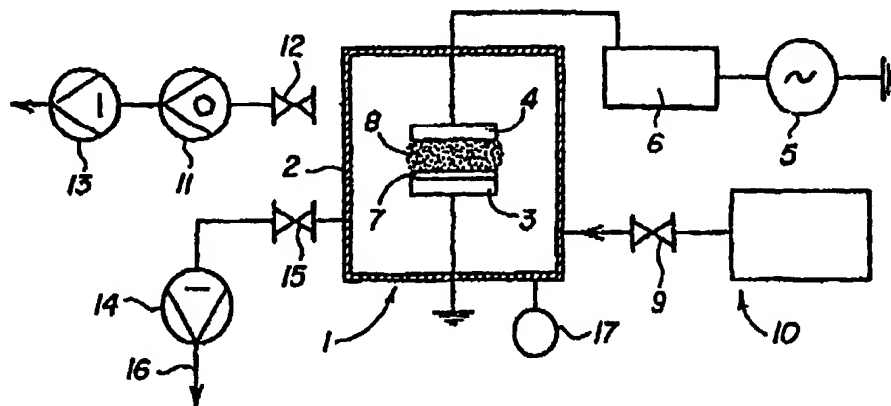
11

12

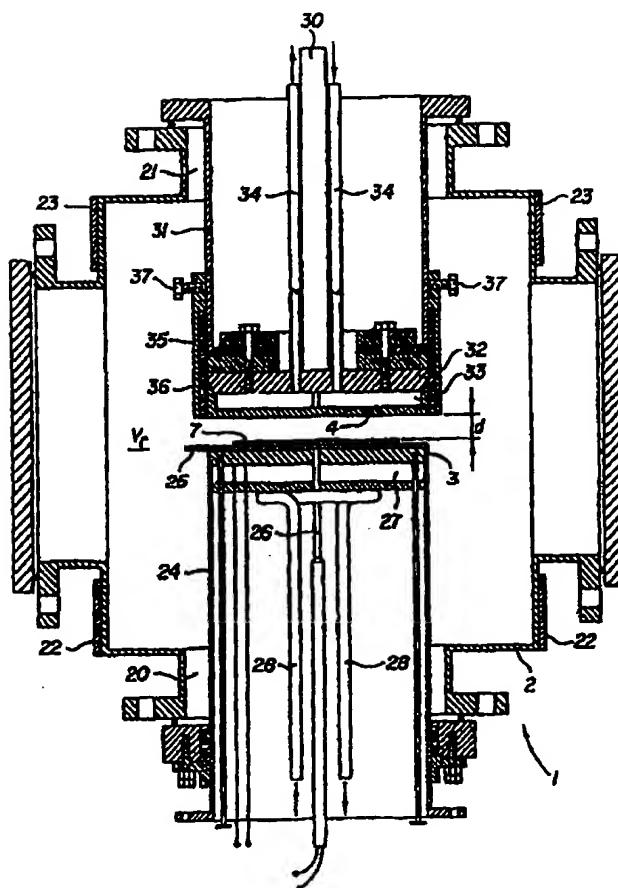
に得られた、欠陥密度 N_d の付着速度 r との関係を示すグラフである。第四図は、距離 d が与えられた場合の第三図と同様なグラフである。第五図は、異なる周波数に対するそれぞれの場合にプラズマの現れる領域の形状を示した縦断面図である。

1……プラズマ反応器、2……真空チャンバー
3……第一電極、4……第二電極
5……高周波発生器、6……整合グリッド
10……ガス供給手段

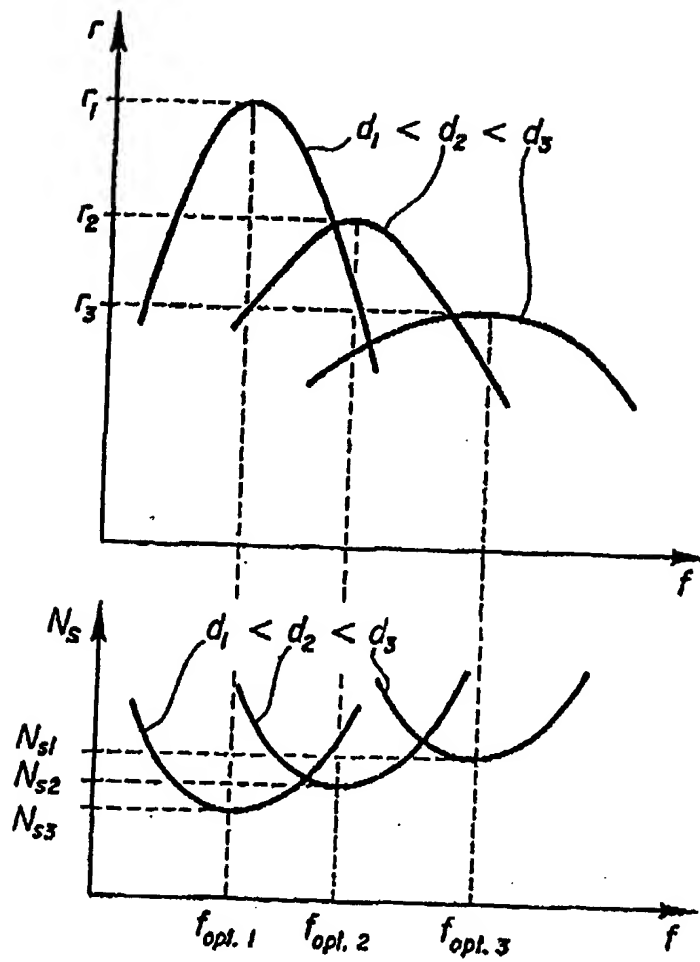
【第1図】



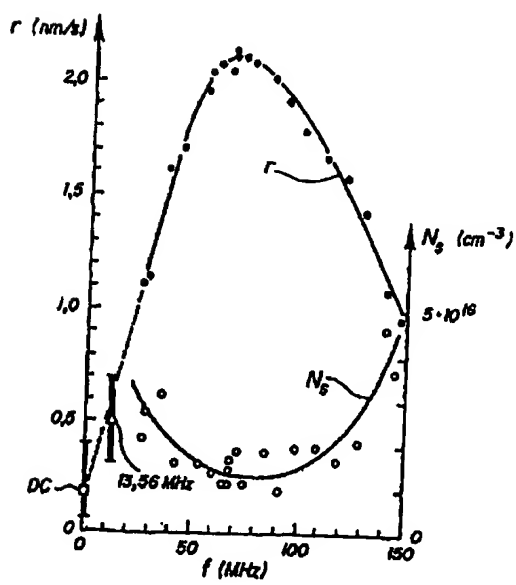
【第2図】



【第3図】



【第4図】



(8)

【第5図】

